

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-82207  
(P2002-82207A)

(43)公開日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 H 0 4 2
B 3 2 B 7/02	1 0 3	27/20	Z 2 H 0 4 9
27/20		27/30	A 2 H 0 9 1
27/30		C 0 8 K 3/22	2 K 0 0 9
C 0 8 K 3/22		5/101	4 F 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-271878(P2000-271878)

(22)出願日 平成12年9月7日(2000.9.7)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 中村 和浩

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

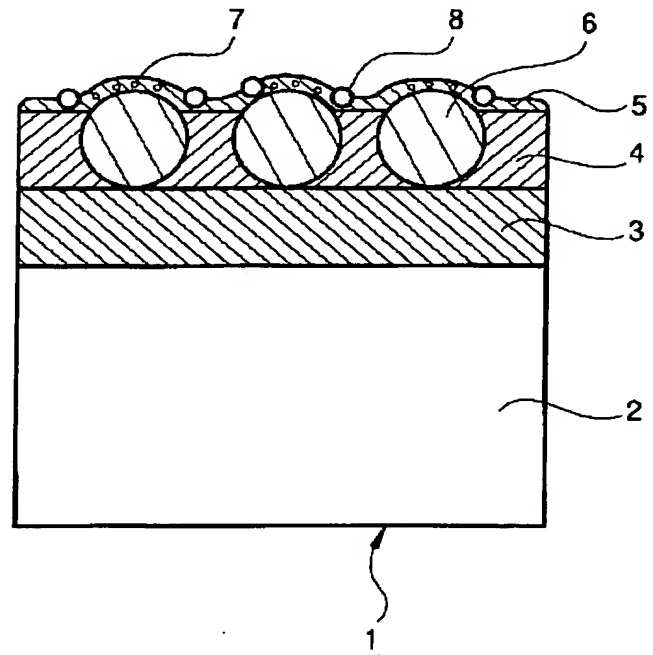
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防眩性反射防止フィルムおよび液晶表示装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】反射防止性、防汚性、耐傷性、透過像鮮明性等の諸性能と高精細液晶表示装置に適用した際のガラスキ防止性能が両立し、しかもオールウェット塗布法により得られる防眩性反射防止フィルム、ならびに上記性能に優れた液晶表示装置を提供する。

【解決手段】透明基材、少なくとも1層の低屈折率層5、および該基材と低屈折率層5の間に防眩層4を有し、該低屈折率層5の表面に微細凹凸が形成されていることを特徴とする防眩性反射防止フィルム1、該フィルムを備えた偏光板ならびに液晶表示装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基材、少なくとも 1 層の低屈折率層、および該基材と低屈折率層の間に防眩層を有する防眩性反射防止フィルムにおいて、

該低屈折率層の表面に微細凹凸が形成されていることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項 2】 低屈折率層が、平均粒径 0.1~1.0  $\mu\text{m}$  の無機酸化物微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 3】 低屈折率層が、熱あるいは電離放射線により硬化した含フッ素樹脂、平均粒径 0.1  $\mu\text{m}$  未満の Si の酸化物超微粒子、および平均粒径 0.1~1.0  $\mu\text{m}$  の無機酸化物微粒子を含有し、屈折率が 1.45 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 4】 防眩層が、Al、Zr、Zn、Ti、In、Sn、および Sb から選ばれる金属の酸化物超微粒子と 3 官能以上の（メタ）アクリレートモノマーを含有する組成物の熱または電離放射線硬化物からなり、かつ屈折率が 1.57~2.00 の範囲にあることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 5】 防眩層が、Zr の酸化物超微粒子、およびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物を含有する組成物の紫外線硬化物でからなることを特徴とする請求項 4 に記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 6】 防眩層中に、架橋ポリスチレン粒子が分散していることを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。

【請求項 7】 請求項 1~6 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムを、偏光板における偏光層の 2 枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 8】 請求項 1~6 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムまたは請求項 7 に記載の偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防眩性を有する反射防止フィルムおよびそれを用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 反射防止フィルムは一般に、CRT、PDP や LCD のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置される

【0003】 しかしながら、透明支持体上にハードコー

ト層と低屈折率層のみを有する反射防止フィルムにおいては、反射率を低減するためには低屈折率層を十分に低屈折率化しなければならない。例えばトリアセチルセルロースを支持体とし、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの UV 硬化被膜をハードコート層とする反射防止フィルムで 450 nm から 650 nm における平均反射率を 1.6% 以下にするためには屈折率を 1.40 以下にしなければならない。屈折率 1.40 以下の素材としては無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含率の大きい含フッ素化合物が挙げられるが、これらフッ素化合物は凝集力がないためディスプレイの最表面に配置するフィルムとしては耐傷性が不足していた。従って、十分な耐傷性を有するためには 1.43 以上の屈折率を有する化合物が必要であった。

【0004】 特開平 7-287102 号公報においては、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させることが記載されている。しかしながら、このような高屈折率ハードコート層は、支持体との屈折率差が大きいためフィルムの色むらが発生し、反射率の波長依存性も大きく振幅してしまう。また、特開平 7-333404 号公報においては、ガスバリア性、防眩性、反射防止性に優れた防眩性反射防止膜が記載されているが、CVD による酸化珪素膜が必須であるため、塗液を塗布して膜を形成するウェット塗布法と比較して生産性に劣る。さらに、このようにして得られた防眩性反射防止膜の反射防止性は、満足のいくものではなかった。

【0005】 特開平 11-305010 号公報、特開平 11-326608 号公報においては、防眩層中の微粒子とバインダの屈折率をずらすことにより生じる内部散乱を利用して、高精細液晶表示装置に適用した際のギラツキを改善した防眩性反射防止フィルムが記載されている。しかしながら、このような内部散乱を生じるフィルムは、透過光のヘイズ値が必要以上に上昇すること、透過光が前方散乱により着色すること等の問題が生じる問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、反射防止性、防汚性、耐傷性、透過像鮮明性等の諸性能と高精細液晶表示装置に適用した際のギラツキ防止性能が両立し、しかもオールウェット塗布法により得られる防眩性反射防止フィルムを提供することにある。本発明の他の目的は、コントラスト、視認性および画像の鮮明性等に優れ、ギラツキも防止された液晶表示装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために、オールウェット塗布により、高精細液晶表示装置に適用した際のギラツキ防止、防汚性、

耐傷性、透過像鮮明性に優れた防眩性反射防止フィルムを得るためには、透明基材と少なくとも 1 層の低屈折率層および該基材と低屈折率層の間に防眩層を有する防眩性反射防止フィルムの低屈折率層の表面に微小な凹凸を形成することにより表面散乱を生じる防眩性反射防止フィルムとするのが好ましいことを見出し、本発明に至った。即ち、本発明によれば、下記構成の防眩性反射防止フィルム、偏光板、および液晶表示装置が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 透明基材、少なくとも 1 層の低屈折率層、および該基材と低屈折率層の間に防眩層を有する防眩性反射防止フィルムにおいて、該低屈折率層の表面に微細凹凸が形成されていることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。
2. 低屈折率層が、平均粒径  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の無機酸化物微粒子を含有することを特徴とする上記 1 に記載の防眩性反射防止フィルム。
3. 低屈折率層が、熱あるいは電離放射線により硬化した含フッ素樹脂、平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  未満の Si の酸化物超微粒子、および平均粒径  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の無機酸化物微粒子を含有し、屈折率が 1.45 以下であることを特徴とする上記 2 に記載の防眩性反射防止フィルム。
4. 防眩層が、Al、Zr、Zn、Ti、In、Sn、および Sb から選ばれる金属の酸化物超微粒子と 3 官能以上の（メタ）アクリレートモノマーを含有する組成物の熱または電離放射線硬化物からなり、かつ屈折率が  $1.57 \sim 2.00$  の範囲にあることを特徴とする上記 1～3 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
5. 防眩層が、Zr の酸化物超微粒子、およびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサクリレートとの混合物を含有する組成物の紫外線硬化物でからなることを特徴とする上記 4 に記載の防眩性反射防止フィルム。
6. 防眩層中に、架橋ポリスチレン粒子が分散していることを特徴とする上記 1～5 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルム。
7. 上記 1～6 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムを、偏光板における偏光層の 2 枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。
8. 上記 1～6 のいずれかに記載の防眩性反射防止フィルムまたは上記 7 に記載の偏光板の反射防止層をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の防眩性反射防止フィルムの基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図 1 に示す態様は本発明の防眩性反射防止フィルムの一例であり、防眩性反射防止フィルム 1 は、トリアセチルセルロ

ースからなる透明支持体 2、ハードコート層 3、防眩性層 4、そして低屈折率層 5 の順序の層構成を有する。防眩性層 4 には、マット粒子 6 が分散している。低屈折率層 5 には平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  未満の Si 酸化物超微粒子 7 と平均粒径  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の無機酸化物微粒子 8 が分散している。ハードコート層 3 は、必ずしも必要ではないが、フィルム強度付与のために塗設されることが好ましい。

【0009】防眩層を形成するバインダの屈折率は、好ましくは  $1.57 \sim 2.00$  であり、より好ましくは  $1.60 \sim 1.80$  である。これが小さすぎると反射防止性が低下する。さらに、これが大きすぎると、本発明の防眩性反射防止フィルムの反射光の色味が強くなり、好ましくない。低屈折率層の屈折率は好ましくは  $1.38 \sim 1.49$  である。反射防止性は、低屈折率層の屈折率が上記範囲では低いほど良好になるが、反射光の色味が強くなる。透明基材として好ましく用いられるトリアセチルセルロースの屈折率は 1.48 である。必要に応じて設けられるハードコート層の屈折率は、好ましくは  $1.45 \sim 1.55$  である。以下、各層について詳しく述べる。

【0010】[透明支持体]透明支持体の素材としては、トリアセチルセルロースが好ましい。トリアセチルセルロースの屈折率は 1.48 である。本発明の防眩性反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。トリアセチルセルロースは、偏光板の偏光層を保護する保護フィルムに用いられるため、本発明の防眩性反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いて反射防止層とすることが好ましい。

【0011】[ハードコート層]本発明の防眩性反射防止フィルムでは、ハードコート層を、必要に応じて、フィルム強度向上の目的で透明支持体と防眩層の間に塗設してもよいが、必須の層ではない。ハードコート層の屈折率は、好ましくは  $1.45 \sim 1.55$  である。ハードコート層に用いるバインダポリマーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダポリマーを得るには、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを重合して得ることができる。

【0012】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメ

チロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼンおよびその誘導体 (例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン (例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド (例、メチレンビスアクリルアミド) およびメタクリルアミドが含まれる。これらのなかでも、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物が市販されており、特に好ましく用いられる。

【0013】これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、各種の重合開始剤その他添加剤と共に溶剤に溶解、塗布、乾燥後、電離放射線または熱による重合反応により硬化することができる。

【0014】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋基を有する化合物は、塗布後加熱して架橋することができる。

【0015】[防眩層] 本発明の防眩層の屈折率は、好ましくは1.57~2.00であり、より好ましくは1.60~1.80である。なお、防眩層の屈折率は、マット粒子を含まずに測定した値である。防眩層の屈折率が小さすぎると反射防止性が低下する。さらに、これが大きすぎると、防眩性反射防止フィルムの反射光の色味が強くなり、好ましくない。

【0016】防眩層のヘイズ値は、好ましくは5~15%である。必ずしも防眩性とヘイズ値はニアに対応しないが、ヘイズ値が5%未満では、十分な防眩性を有する防眩フィルムを得ることはできない。一方、ヘイズ値が15%より大きいと、表面、内部における散乱が強すぎるため、画像の鮮明性の低下、白化等の問題を引き起

こし、好ましくない。また、防眩層は、高屈折率素材中に分散するマット粒子によって表面凹凸起因の光散乱が生じるために、防眩層での光学干渉の影響を生じない。マット粒子を有しない高屈折率ハードコート層では、ハードコート層と支持体との屈折率差による光学干渉のために、反射率の波長依存性において反射率の大きな振幅が見られ、結果として反射防止効果が悪化し、同時に色むらが発生してしまうが、本発明の防眩性反射防止フィルムでは防眩層の表面凹凸による散乱効果によってこれらの問題が生じない。

【0017】防眩層のバインダは、上記ハードコート層を形成するバインダポリマーに加えて、これに高屈折率を有するモノマーが共重合したポリマーおよび/または高屈折率を有する金属酸化物超微粒子等から形成される。高屈折率モノマーの例には、ビス (4-メタクリロイルチオフェニル) スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。バインダポリマーを形成するための好ましいモノマーとして、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントトラメタクリレート等の3官能以上の (メタ) アクリレートモノマーが挙げられ、なかでもジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートの混合物が特に好ましい。高屈折率を有する金属酸化物超微粒子の例には、Al、Zr、Zn、Ti、In、Sn、およびSbから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなる粒径100nm以下、好ましくは50nm以下の超微粒子を含有することが好ましい。金属酸化物超微粒子の例としては、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO等が挙げられる。これらの中でも、特にZrO<sub>2</sub>が好ましく用いられる。金属酸化物超微粒子の添加量は、防眩層のバインダの全重量の10~90重量%であることが好ましく、20~80重量%であると更に好ましい。

【0018】防眩層には、防眩性付与とハードコート層の干渉による反射率悪化防止、色むら防止の目的で、透明なマット樹脂粒子が用いられる。マット粒子の平均粒径はコールター法による個数平均粒径で1.0~5.0μmが好ましく、1.7~3.5μmがより好ましい。これが1.0μm未満だと防眩性が不足し、5.0μmを越えると透過像鮮明性が悪化する。また、マット樹脂粒子の粒度分布は、粒径の標準偏差が個数平均粒径の2

5%以下であることが好ましい。これが25%を超えると、各樹脂粒子に対するバインダの被覆形態が不均一になり、所望の表面凹凸を形成できない。また、粒径が個数平均粒径より3.0 $\mu\text{m}$ 以上大きな粗大粒子、または個数平均粒径の2.5倍以上大きな粗大粒子を含有する割合が5個/1 $\times 10^8$ 個未満であることが好ましい。

このような粗大粒子は、本発明の防眩性反射防止フィルムにおいては、ブツ状の面状故障の核になることから、望ましくは一切含まれないことが好ましい。これが5個/1 $\times 10^8$ 個以上では、1 $\text{m}^2$ あたりのブツ状故障数が10

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \quad \dots \text{数式 (I)}$$

式中、 $m$ は正の奇数（一般に1）であり、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は低屈折率層の膜厚（ $\text{nm}$ ）である。また、 $\lambda$ は反射防止層の設定波長であり、500～525（ $\text{nm}$ ）の範囲の値である。なお、上記数式（I）を満たすとは、上記波長の範囲において数式（I）を満たす $m$ （正の奇数、通常1である）が存在することを意味している。

【0020】本発明の防眩性反射防止フィルムでは、ギラツキ防止性能を付与するために、低屈折率層の表面に、防眩層による凹凸よりも微細な凹凸が形成されている。この微細凹凸は、低屈折率層中に、防眩性には寄与しないが表面散乱には寄与する粒径、即ち0.1～1.0 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有する無機酸化物微粒子を添加することにより、形成することができる。このような微小凹凸により表面散乱を生じることにより、本発明の防眩性反射防止フィルムを高精細液晶表示装置に適用した際、各画素が防眩層の凹凸により歪められることによって発生する微小な輝度ムラが平均化されるため、ギラツキが効果的に防止される。無機酸化物微粒子の平均粒径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満では、約0.1 $\mu\text{m}$ の膜厚を有する低屈折率層中に粒子が埋没してしまい、表面散乱に寄与しなくなり、1.0 $\mu\text{m}$ を越えると、低屈折率層から脱落しやすくなり、好ましくない。無機酸化物微粒子の添加量は、0.1～10 $\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましい。0.1 $\text{mg}/\text{m}^2$ 未満ではギラツキ防止性能が不足し、10 $\text{mg}/\text{m}^2$ を超えるとフィルムの白化、微粒子の脱落による耐傷性の悪化が起こり、好ましくない。このような微小な輝度ムラを平均化する効果は、防眩層中または低屈折率層中の内部散乱によっても得られるが、内部散乱による方法では、フィルム全体のヘイズ値の上昇が大きいこと、透過光の内部散乱による虹色の着色が発生してしまうこと等の問題が生じるため、好ましくない。

【0021】低屈折率層表面に形成されている微少凹凸は、凹から凸までの垂直距離が0.1～0.5 $\mu\text{m}$ の間が好ましい。

【0022】上記無機酸化物微粒子としては、シリカ、弗化マグネシウム、アルミナ等の微粒子が好ましく用いられ、低屈折率、狭い粒度分布の観点からシリカ微粒子

＊フィルムの製造得率が悪化し、好ましくない。防眩層に用いられるマツ樹脂粒子は、粒度分布、屈折率の観点から架橋ポリスチレン粒子、架橋フェノール樹脂粒子、ペンゾグアナミン－ホルムアルデヒド縮合物からなる樹脂粒子等が好ましく用いられ架橋ポリスチレン粒子が好ましく用いられ、特に好ましくは架橋ポリスチレン粒子である。

【0019】[低屈折率層]低屈折率層の屈折率は、好ましくは1.38～1.49である。低屈折率層は、下記数式（I）を満たすことが好ましい。

が特に好ましく用いられる。

【0023】低屈折率層には、熱硬化性または電離放射線硬化型の架橋性含フッ素化合物が硬化した含フッ素樹脂が用いられる。硬化した含フッ素樹脂の動摩擦係数は、好ましくは0.03～0.15、水に対する接触角は好ましくは90～120度である。架橋性含フッ素化合物としては、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ－1，1，2，2－テトラデシル）トリエトキシシラン）等の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを共重合して得られる含フッ素共重合体が挙げられる。上記含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ－2，2－ジメチル－1，3－ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM－2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。上記架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388公報および特開平10-147739公報により開示されている。

【0024】また、低屈折率層には、上記含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーとの共重合体だけでなく、これにその他のモノマーが共重合したポリマーを用いてもよい。共重合可能なその他のモノマーには特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2－エチルヘキ

シル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0025】低屈折率層に用いる含フッ素樹脂には、耐傷性を付与するために、平均粒径が好ましくは0.1  $\mu$ m未満、より好ましくは0.005~0.05  $\mu$ mのSiの酸化物超微粒子を添加して用いるのが好ましい。反射防止性の観点からは、屈折率が低いほど好ましいが、含フッ素樹脂の屈折率を下げていくと耐傷性が悪化する。そこで、含フッ素樹脂の屈折率とSiの酸化物超微粒子の添加量を最適化することにより、耐傷性と低屈折率のバランスの最も良い点を見出すことができる。Siの酸化物超微粒子としては、市販の有機溶剤に分散されたシリカゾルをそのまま塗布組成物に添加しても、市販の各種シリカ粉体を有機溶剤に分散して使用してもよい。

【0026】[各層の形成]防眩性反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアークラウドコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

【0027】[液晶表示装置および偏光板への応用]本発明の防眩性反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用する。本発明の防眩性反射防止フィルムは、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して適用されるが、LCDの表面または内面に適用する場合は、偏光板の偏光層を保護する2枚の保護フィルムのうちの片側のフィルムとしてそのまま用いるのがより好ましい。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されて解釈されることはない。

【0029】(防眩層用塗布液の調製)ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトール

ヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)91g、粒径約30nmの酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液(デソライトZ-7041、JSR(株)製)199g、および粒径約30nmの酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液(デソライトZ-7042、JSR(株)製)19gを、52gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=54/46重量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)10gを加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらにこの溶液に個数平均粒径1.99  $\mu$ m、粒径の標準偏差0.32  $\mu$ m(個数平均粒径の16%)、屈折率1.61の架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-200HS、綜研化学(株)製)20gを80gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=54/46重量%の混合溶媒に高速ディスペにて5000rpmで1時間攪拌分散し、孔径10  $\mu$ m、3  $\mu$ m、1  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルター(それぞれPPE-10、PPE-03、PPE-01、いずれも富士写真フイルム(株)製)にてろ過して得られた分散液29gを添加、攪拌した後、孔径30  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液を調製した。

【0030】(ハードコート層用塗布液の調製)紫外線硬化性ハードコート組成物(デソライトZ-7526、72重量%、JSR(株)製)250gを62gのメチルエチルケトンおよび88gのシクロヘキサノンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.50であった。さらにこの溶液を孔径30  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルター(PPE-30)でろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0031】(低屈折率層用塗布液Aの調製)屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、JSR(株)製)93gにMEK-ST(平均粒径10~20nm、固形分濃度30重量%のSiO<sub>2</sub>ゾルのMEK分散物、日産化学(株)製)8g、シーホスターKE-P30(平均粒径0.3  $\mu$ m、単分散シリカ微粒子、日本触媒(株)製)0.15gおよびメチルエチルケトン100gを添加し、ホモジナイザーにより10分間分散した後、孔径1  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルター(PPE-01)でろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0032】(低屈折率層用塗布液Bの調製)シーホスターKE-P30を添加しない以外は低屈折率層用塗布液Aと同様にして、低屈折率層用塗布液Bを調製した。

【0033】(低屈折率層用塗布液Cの調製)MEK-STおよびシーホスターKE-P30を添加しない以外は低屈折率層用塗布液Aと同様にして、低屈折率層用塗布液Cを調製した。

【0034】[実施例1] 80 $\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)に、上記のハードコート層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグライフックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5 $\mu$ mのハードコート層を形成した。その上に、上記防眩層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5 $\mu$ mの防眩層を形成した。この防眩層までを形成したフィルムのヘイズ値をヘイズメーターMODEL1001DP(日本電色工業(株)製)を用いて測定した結果、18.3%であった。さらに、このようにして形成された防眩層上に、防眩層用塗布液を約13.5 $\mu$ mの厚みでオーバーコートして表面を平滑化したフィルムのヘイズを測定した値を10で割って内部散乱によるヘイズ値を見積もったところ、0.05%であり、防眩層までを形成したフィルムには事実上内部ヘイズがゼロであることを確認した。その上に、上記低屈折率層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で8分間熱架橋し、厚さ0.096 $\mu$ mの低屈折率層を形成して、防眩性反射防止フィルムを得た。このようにして得られた防眩性反射防止フィルムのヘイズ値は13.1%であった。

【0035】[実施例2] 80 $\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)に、上記防眩層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、実施例1のハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約2.0 $\mu$ mの防眩層を形成した。内部ヘイズ値を実施例1と同様にして見積もったところ、19.4%であった。その上に、実施例1と同様にして低屈折率層を形成し、ヘイズ値14.7%の防眩性反射防止フィルムを得た。

【0036】[比較例1] 低屈折率層用塗布液Bを用いた以外は実施例1と同様にして、防眩性反射防止フィルムを作成した。

【0037】[比較例2] 低屈折率層用塗布液Cを用いた以外は実施例1と同様にして、防眩性反射防止フィルムを作成した。

【0038】(防眩性反射防止膜の評価) 得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

#### (1) 鏡面反射率

分光光度計V-550(日本分光(株)製)にアダプターARV-474を装着して、380~780nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡面反射率を測定し、450~650nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。

#### (2) 透過画像鮮明性

写像性測定器ICM-1(スガ試験機(株)製)を用いて、光学くし幅0.5mmにおける透過像鮮明性をn=3で測定し、算術平均値とした。

#### (3) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯(8000cd/m<sup>2</sup>)を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

◎：蛍光灯の輪郭が全くわからない

○：蛍光灯の輪郭がわずかにわかる

△：蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる

×：蛍光灯がほとんどぼけない

#### (4) ギラツキ防止性能

作成した各フィルムを偏光板加工し、メビウスPC-PJ2-X4(110×110ppi、シャープ(株)製)の偏光板を張り替えて、画面を緑色のべた表示とした上で、以下の基準で目視により評価した。

○：画素の輝度ムラが殆ど認識できない

△：画素の輝度ムラが認識できるが、目立たない

×：画素の輝度ムラが認識できる

#### (5) 耐傷性

#0000のスチールウールにより、加重200gにて10往復擦り、傷のつき方を以下の基準で評価した。

◎：傷が全くつかない

○：傷がわずかにつくが、目立たない

△：傷がつくが、低屈折率層が残る

×：全幅に傷がつく

【0039】表1に実施例および比較例の結果を示す。実施例では、いずれもギラツキは殆ど認識されず、透過画像鮮明性に優れ、反射率、防眩性のバランスも良好であり、非常に表示品位の高いものであった。比較例1は、実施例と比較してギラツキが認識された。比較例2は、ギラツキが認識されるのに加えて、耐傷性に劣っていた。

#### 【0040】

#### 【表1】



	鏡面反射率 (%)	透過画像鮮明性 (%)	防眩性	ギラツキ	耐傷性
実施例 1	1.1	40.3	○	◎	○
実施例 2	1.0	41.0	◎	◎	○
比較例 1	1.1	35.3	○	△	○
比較例 2	1.1	35.2	○	△	×

【0041】[実施例 3]次に、実施例 1、2 のフィルムを用いて防眩性反射防止偏光板を作成した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作成したところ、いずれもギラツキが認識されず、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明の防眩性反射防止フィルムは、反射防止性、防汚性、耐傷性、透過像鮮明性等の諸性能と高精細液晶表示装置に適用した際のギラツキ防止性能が両立し、しかもオールウェット塗布法により製造することができ、低コストである。また、上記防眩性反射防止フィルムを保護層とした偏光板を装着した液晶表示装置は、コントラスト、視認性および画像の鮮明性等に優

れ、ギラツキも防止されている。また、防眩性反射防止フィルムを直接用いた液晶表示装置も同様である。

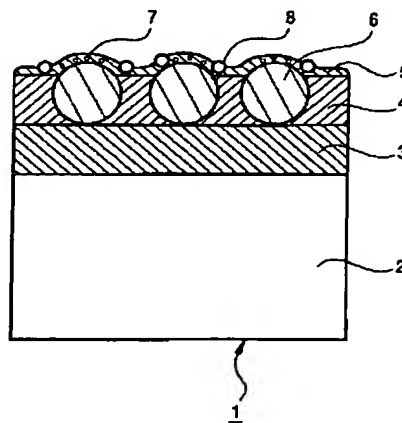
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】防眩性反射防止フィルムの層構成を示す断面模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 防眩性反射防止フィルム
- 2 トリアセチルセルロースからなる透明支持体
- 3 ハードコート層
- 4 防眩層
- 5 低屈折率層
- 6 樹脂粒子
- 7 Si 酸化物超微粒子
- 8 無機酸化物微粒子

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 08 K 5/101

C 08 L 25/04

4 J 002

C 08 L 25/04

27/12

5 G 435

27/12

G 02 B 5/02

C

G 02 B 1/10

5/30

G 02 F 1/1335

500

5/02

510

5/30

G 02 F 1/1335

500

G 09 F 9/00

313



G O 9 F 9/00 5 1 0  
3 1 3

G O 2 B 1/10

A  
Z

F ターム(参考) 2H042 BA02 BA04 BA15 BA20  
2H049 BA02 BB28 BB30 BB33 BB34  
BB62 BB63 BB65  
2H091 FA08X FA08Z FA31X FA37X  
FB03 FB06 FD14 GA16 KA01  
LA03 LA17  
2K009 AA02 AA12 AA15 BB28 CC03  
CC06 CC09 CC24 CC26 CC42  
DD02 EE00  
4F100 AA17B AA19C AA20B AA21C  
AA25C AA27C AA28C AA29C  
AJ06 AK12C AK17B AK25C  
AR00 AR00C AT00A BA03  
BA07 BA10A DD07B DE04B  
EH46 EJ05 EJ05C EJ54  
GB41 JB13C JB14C JN01A  
JN06 JN06C JN18B YY00B  
4J002 BC011 BC022 BD121 BD131  
BD141 BD151 BD161 BE041  
BG021 BG071 BG081 BG131  
BQ001 DD037 DE096 DE106  
DE126 DE136 DE146 DE147  
DJ016 DJ017 GF00 GP00  
5G435 AA00 AA01 AA02 AA08 BB12  
FF05 GG00 LL00